

(19)日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-330603

(43)公開日 平成10年(1998)12月15日

(51)Int.Cl.<sup>a</sup> 認別記号

C 0 8 L 67/00

C 0 1 G 3/00

9/00

C 0 8 J 5/18

CFD

C 0 8 K 3/22

F I

C 0 8 L 67/00

C 0 1 G 3/00

9/00

B

C 0 8 J 5/18

CFD

C 0 8 K 3/22

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平9-145001

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 吉田 哲男

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内

(72)発明者 室岡 博文

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

(22)出願日 平成9年(1997)6月3日

(54)【発明の名称】 抗菌性ポリエステルフィルム及び包装用抗菌性フィルム

(57)【要約】

【課題】 極めて毒性が少なく、安価であり、耐熱性、耐候性および鮮映性に優れ、裏印刷を施した際、意匠性に優れる包装用抗菌性フィルムを提供する。

【解決手段】 平均粒径0.2~10μmの複合金属酸化物からなる抗菌剤を0.1~3重量%含有する抗菌性ポリエステルフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径0.2~10μmの複合金属酸化物からなる抗菌剤を0.1~3重量%含有する抗菌性ポリエステルフィルム。

【請求項2】 フィルムの全ペースが1~20%である請求項1記載の抗菌性ポリエステルフィルム。

【請求項3】 複合金属酸化物が下記式(1)で表わされる酸化物固溶体である請求項1又は2記載の抗菌性ポリエステルフィルム。

【化1】 $[(A_1)_x(A_2)_{1-x}]O \dots (1)$

(式(1)中、A<sub>1</sub>はZn又はCu、A<sub>2</sub>はMg又はCa、xは、0.01≤x<0.5の範囲の数を表わす。)

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載の抗菌性ポリエステルフィルムからなる裏印刷を施した意匠性に優れる包装用抗菌性フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は抗菌性ポリエステルフィルム及び包装用抗菌性フィルムに関し、更に詳しくは複合金属酸化物を含有し、抗菌性、鮮映性、耐熱性、耐溶剤性に優れた抗菌性ポリエステルフィルム、及び裏印刷を施した意匠性に優れる包装用抗菌性フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、抗菌性フィルムとしては、抗菌剤を熱可塑性樹脂に含有させてフィルム化したものが知られている。例えば、特公平6-18898号公報の如く低密度ポリエチレンに練り込んだものや、特開平4-178433号公報の如くポリプロピレンに練り込みフィルムとしたものがある。

【0003】しかしながら、これらの熱可塑性樹脂は、例えば印刷時の鮮映性、あるいは食品包装用として使用する際、レトルト処理時の耐熱性が十分に満足出来るものではなかった。

【0004】また、安全性に対する関心の高まりとともに比較的安全性が高い銀担持無機抗菌剤を用いたフィルムが急速に広まっている。これらは、ゼオライト、アパタイト、シリカ、リン酸ジルコニウム等に銀を担持させたものであるが、銀系無機抗菌剤は、有機系抗菌剤に比べて毒性は低いがそれでもなお毒性を持つ。その上、銀が酸素と反応をしてフィルムが着色する、樹脂に混練する際発泡する、抗菌剤が高価であるためフィルムが高価になるといった種々の問題がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の抗菌性フィルムの上記問題を解決し、それ自体無毒又は極めて毒性が少なく、安価であり、耐熱性、耐候性および鮮映性に優れ、裏印刷を施した際、意匠性に優れる包装用抗菌性フィルムを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、平均粒径0.2~10μmの複合金属酸化物からなる抗菌剤を0.1~3重量%含有する抗菌性ポリエステルフィルム、及び該抗菌性ポリエステルフィルムに裏印刷を施した意匠性に優れる包装用抗菌性フィルムである。

【0007】本発明の抗菌性ポリエステルフィルムを構成するポリエステルは、ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなる線状ポリエステルである。このジカルボン酸成分としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等を例示しうる。これらの中、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

【0008】グリコール成分としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ポリエチレングリコール等を例示しうる。これらの中、エチレングリコールが好ましい。

【0009】特に、テレフタル酸及びエチレングリコールからなるポリエチレンテレファートが好ましい。

【0010】上記のポリエステルは、第3成分として上記ジカルボン酸成分あるいはグリコール成分を共重合したコポリエステルであってもよく、三官能以上の多価カルボン酸成分あるいはポリオール成分を、得られるポリエステルが実質的に線状となる範囲(例えば5モル%以下)で少量共重合したポリエステルであってもよい。

【0011】かかるポリエステルは常法により製造することができる。

【0012】本発明におけるポリエステルフィルムは、平均粒径0.2~10μmの複合金属酸化物からなる抗菌剤を0.1~3重量%含有する。かかる抗菌剤は、それ自体が比較的安価で、無毒又はきわめて毒性が低い反面、抗菌効果が高く、しかも水や有機溶媒に対して不溶もしくは難溶で、環境汚染の問題を生じるおそれがない複合金属酸化物を有効成分として含有することが必要である。

【0013】かかる複合金属酸化物とは、2種又は2種以上の金属酸化物の固溶体であって、例えば下記式(1)に示される酸化物固溶体が好ましい。

## 【0014】

【化2】 $[(A_1)_x(A_2)_{1-x}]O \dots (1)$

(式(1)中、A<sub>1</sub>はZn又はCu、A<sub>2</sub>はMg又はCa、xは、0.01≤x<0.5の範囲の数を表わす。)

【0015】本発明における複合金属酸化物の平均粒径は、0.2~10μmであることが必要である。平均粒

径が0.2μm未満では、粒子の凝集が発生しフィルムの製膜に支障をきたし、一方10μmを超えると、フィルムにピンホールを生じたり、場合によっては破断するので好ましくない。

【0016】なお、該複合金属酸化物の平均粒径は、粒子表面に金属を蒸着し電子顕微鏡で1万～3万倍に拡大した像から面積円相当径を求め、下記の式から算出した値である。

#### 【0017】

【数1】平均粒径=測定粒子の面積円相当径の総和/測定粒子の数

【0018】本発明におけるポリエスチルフィルムは、上記複合金属酸化物からなる抗菌剤を0.1～3重量%含有することが必要である。抗菌剤が0.1重量%未満だと抗菌性が発現されず、3重量%を超えるとポリエスチルフィルムが墨り、裏印刷の鮮映性が低くなるので好ましくない。

【0019】また、より抗菌剤のポリエスチルでの分散性、親和性をさらに高め、鮮映性を出すために、例えばアニオン系界面活性剤、アルミニウム、チタネート系カップリング剤、多価アルコールの脂肪酸エステル等により、慣用の方法で表面処理をした抗菌剤を用いてもよい。

【0020】前述のポリエスチルへ抗菌剤を含有させるには、各種の方法を用いることが出来る。その代表例として、下記の方法を挙げることが出来る。

(ア) ポリエスチル合成時のエステル交換若しくはエステル化反応の終了前に抗菌剤を添加、または重縮合反応以前に抗菌剤を添加する方法。

(イ) ポリエスチルに添加し、溶融混練する方法。

(ウ) 上記(ア)、(イ)の方法において、抗菌剤を高濃度に含有するマスターバッチを調整しておき、このマスターバッチを添加して所定量の抗菌剤含有させる方法。

【0021】また、フィルムに適度の摩擦、作業性を持たせるために透明性を維持できる範囲で抗菌剤の他に不活性粒子を含有させるのが好ましい。該不活性粒子としては、例えば周期律表第IIA、第IIB、第IVA、第IVBの元素を含有する微粒子（例えば、カオリン、アルミニナ、酸化チタン、炭酸カルシウム、二酸化ケイ素など）、シリコーン樹脂、架橋ポリスチレン等の如き耐熱性のよい高分子よりなる微粒子を好ましく挙げることができる。

【0022】本発明におけるポリエスチルは、その製造方法によって限定されることはない。ポリエスチルの製造においては、必要に応じ、他の添加剤例えは酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帶電防止剤等を添加することができる。かかる酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物、硫黄原子含有エスチル化合物等を、また紫外線吸収

剤としては、例えはベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サシレート系化合物等を挙げることができる。

【0023】本発明の抗菌性ポリエスチルフィルムは、従来より知られている逐次二軸延伸法や同時二軸延伸法等の製膜方法を用いて製造することができる。

【0024】例えは、逐次二軸延伸法について詳細に説明すると以下の製造方法をとることができる。前述の抗菌剤及び所望により添加剤などを添加したポリエスチル溶融混練し、シート上に押出し、急冷して未延伸フィルムとし、これをロール加熱、赤外線加熱等で加熱し、縦方向に延伸して縦延伸フィルムを得る。該縦延伸は2個以上のロールの周速差を利用して行うのが好ましい。縦延伸温度はポリエスチルのガラス転移点( $T_g$ )より高い温度、更には $T_g$ より20～40℃高い温度とするのが好ましい。縦延伸倍率は、最終的なフィルムの物性にもよるが、2.5倍以上とするのが好ましい。この倍率は更に3.6倍以下とするのが好ましい。

【0025】得られた縦延伸フィルムは、統いて、横延伸、熱固定、熱弛緩の処理を順次施して二軸配向フィルムとするが、これらの処理はフィルムを走行させながら行う。横延伸はポリエスチルのガラス転移点( $T_g$ )より20℃高い温度から始める。そしてポリエスチルの融点( $T_m$ )より120～30℃低い温度まで昇温しながら行う。この横延伸開始温度は( $T_g + 40$ )℃以下であることが好ましい。また横延伸最高温度は $T_m$ より100～40℃低い温度であることが好ましい。

【0026】横延伸過程での昇温は連続的でも段階的(逐次的)でもよいが、逐次的に昇温するのが好ましい。例えはステンターの横延伸ゾーンをフィルム走行方向に沿って複数に分け、各ゾーンごとに所定温度の加熱媒体を流すことによって昇温する。横延伸開始温度が低すぎるとフィルムの破れが起こり好ましくない。また横延伸最高温度が( $T_m - 120$ )℃より低いとフィルムの熱収縮が大きくなり、また幅方向の物性の均一性が低下し好ましくない。一方横延伸最高温度が( $T_m - 30$ )℃より高いとフィルムが柔らかくなり外乱等によってフィルムの破れが起こり好ましくない。横延伸の倍率は最終的なフィルムの物性にもよるが、2.7倍以上、更には3.0倍以上とするのが好ましい。この倍率は更に4.0倍以下とするのが好ましい。

【0027】本発明の抗菌性ポリエスチルフィルムは、厚みが5～200μmの範囲が好ましく、さらに10～100μmの範囲が好ましい。厚みが5μm未満では加工時に破れ等が生じやすくなり、一方200μmを超えるものはその用途から不必要であるばかりでなく不経済である。

【0028】また、該抗菌性ポリエスチルフィルムの全ヘーズが1～20%にあることが好ましい。全ヘーズが1%未満の場合、フィルムに適度の摩擦、作業性が得ら

れなくなり生産性が落ちる。20%を超えるとフィルムの鮮映性が低くなり、裏印刷しても意匠性に劣るフィルムとなる。

【0029】なお、ここでフィルムの全ヘーズは、JIS-K7105に基づき測定し、下記式により求めた。

【0030】

【数2】全ヘーズ(%) = (Td/Tt) × 100

[上記式中、Tdは拡散透過率(%)、Ttは全光線透過率(%)を表わす。]

【0031】本発明の抗菌性ポリエステルフィルムは、その片面または両面に印刷を施されて食品包装用等の包装用抗菌性フィルムとして使用することができる。

【0032】印刷インクに用いる樹脂としては、ポリエステル樹脂フィルムに対して接着性を有するアクリル系樹脂、ゴム系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、アミノ系樹脂もしくはポリエステル系樹脂の1種あるいは2種以上を含むものが好ましい。印刷インクに添加する顔料としては、通常インクの顔料として使用されている無機顔料、有機顔料、金属の粉末の1種又は2種以上

(試験菌) Escherichia coli IFO  
Staphylococcus aureus IFO

(試験用培地)

N A培地：普通寒天培地

N B培地：肉エキスを0.2%添加した普通ブイヨン培地

1/500 N B培地：N B培地を精製水で500倍に希釈し、pHを7.0±0.2に調整したもの。

S C D L P培地：S C D L P培地

S A培地：標準寒天培地

【0038】(菌液の調整) 試験菌をN A培地で37±1°C、16~24時間培養後、N A培地に再度接種し、37±1°C、16~20時間培養した。培養後の菌体を1/500 N B培地にそれぞれ均一に分散させ、1ml当たりの菌数が $2.0 \times 10^5$ ~ $1.0 \times 10^6$ となるよう調整した。

【0039】(試料の調整) 検体を5cm×5cmに切り取り、試料とした。

【0040】(試験操作) 各検体3個の試料に菌液0.5mlをそれぞれ滴下し、その上にポリエチレンフィルムをかぶせ密着させた。これらを35±1°C、相対湿度90%以上の条件下で保存した。また、プラスチックシ

を含むものが好ましい。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳述するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0034】[実施例1~5及び比較例1~3] ポリエチレンテレフタート、又は表1に示す成分を共重合した共重合ポリエチレンテレフタートに、抗微生物剤(抗菌剤)として表1に示す平均粒径のシーバイオZO-100(Mg<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>O、朋友システム製)を、表1に示す濃度添加し、溶融押出し急冷固化して未延伸フィルムを得た。

【0035】次いで、この未延伸フィルムを表1に示す条件で延伸し、続いて熱固定処理した後、横方向に4.5%弛緩して、厚み12μmの二軸配向フィルムを得た。

【0036】上記実施例1~5、比較例1~3で得られた計8種類の二軸配向フィルムの特性を下記方法で測定・評価した。

【0037】(1) 抗菌性(減菌率)

IFO 3972 (大腸菌)

IFO 12732 (黄色ブドウ球菌)

ヤーレを対照試料とし、同様に試験した。

【0041】(菌数の測定) 保存24時間後にS C D L P培地10mlを用いて試料から生残菌を洗い出し、この洗い出し液の生菌数をS A培地を用いた寒天平板培養法(35°C、2日間培養)により測定し、試料1個当たりに換算した。

【0042】また、接種直後の測定は対照試験を行った。上記試験の結果、減菌率=(A-B)/A \* 100より、抗菌性を評価した。

A；抗菌剤無添加フィルムの生菌数

B；抗菌剤添加フィルムの生菌数

【0043】(2) 鮮映性

サンプルフィルムに油性ペンで幅2mm長さ5cmの線を引き、フィルムを通してこの線を観察、下記基準で評価した。

○；線が鮮やかにみえる。

△；線が少しくすんでみえる。

×；線がかなりくすんでみえる。

【0044】

【表1】

	樹脂 組成(mol%)	抗微生物剤		溶融押出 温度°C	延伸条件	熱延伸条件	熱固定 温度°C	全ベース %	減量 %	鮮映性	総合
		平均粒径 μ	濃度 wt%								
実施例 1	-	0.6	1.0	290	120	3.2	120	12	100	○	○
n 2	-	6.0	0.1	290	120	3.2	120	10	100	○	○
n 3	-	0.6	1.0	290	120	3.0	120	3.1	230	8	○
n 4	-	0.6	1.0	290	120	3.6	120	3.7	230	8	○
n 5 イワタ屋(12)	0.6	1.0	290	110	3.2	100	3.3	180	10	100	○
比較例 1	-	6.6	8.0	290	120	3.2	120	3.3	230	25	100
n 2	-	0.6	0.05	290	120	3.2	120	3.3	230	3	20
n 3	-	13.0	1.0	290	120	3.2	120	3.3	230	30	100

【0045】表1の結果から実施例1～5のフィルムが抗菌性、鮮映性に対して優れていることがわかる。

【0046】

【発明の効果】本発明の抗菌性ポリエステルフィルムは、抗菌性、鮮映性に優れ、裏印刷を施した際の意匠性に優れる包装用フィルムとして極めて有用である。

**ANTIMICROBIAL POLYESTER FILM AND ANTIMICROBIAL FILM FOR  
PACKING**

**Patent number:** JP10330603 (A)  
**Publication date:** 1998-12-15  
**Inventor(s):** YOSHIDA TETSUO; MUROOKA HIROBUMI +  
**Applicant(s):** TEIJIN LTD +  
**Classification:**  
- **international:** C01G3/00; C01G9/00; C08J5/18; C08K3/22; C08L67/00; (IPC1-7): C01G3/00;  
C01G9/00; C08J5/18; C08K3/22; C08L67/00  
- **european:**  
**Application number:** JP19970145001 19970603  
**Priority number(s):** JP19970145001 19970603

**Abstract of JP 10330603 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject inexpensive film having no toxicity by itself or extremely low toxicity and excellent heat resistance, weatherability and clarity, by including a specific amount of an antimicrobial agent comprising a multiple metal oxide having a specific average particle diameter.

**SOLUTION:** This film is obtained by adding (B) 0.1-3 wt.% of an antimicrobial agent having 0.2-10  $\mu\text{m}$  average particle diameter and optionally (C) inactive particles to (A) a polyester film composed of a dicarboxylic acid (e. g. terephthalic acid) and a glycol component (e.g. ethylene glycol) and has 1-20% total haze and 5-200  $\mu\text{m}$  thickness. An oxide solid solution of the formula [(A1 )X(A2 )1- X]0 (A1 is Zn or Cu; A2 is Mg or Ca; (x) is in 0.01<=<0.5) is used as the component B. A method for adding the component B to a polyester and melting and kneading is cited, for example, as the method for adding the component B to the component A.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide